

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-090561  
(43)Date of publication of application : 09.07.1980

(51)Int.Cl. C09C 1/62  
B22F 1/02

(21)Application number : 53-162204

(71)Applicant : TOHO GANRIYOU KOGYO KK  
NIPPON CHEM IND CO LTD:THE

(22)Date of filing : 29.12.1978

(72)Inventor : ABE NOBUYOSHI  
KANAMARU KIYOSHI  
YOKOYAMA MINORU

(54) MANUFACTURE OF STABLE METAL POWDER PIGMENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a metal powder pigment having excellent chemical resistance and excellent weather resistance by the procedure in which an aqueous alkali silicate solution is reacted with an inorganic compound to form silica sol and then the silica sol is deposited on the surfaces of metal powder pigment particles.

CONSTITUTION: In an aqueous slurry of a metal powder pigment, an aqueous alkali silicate solution(A) is reacted with an inorganic compound(B) having a silica sol-forming capability to form silica sol or fine metal-silicate particles so as to deposit them onto the surfaces of fine metal powder pigment particles(C) to obtain a stable metal powder pigment composition. In this case, the inorganic compound(B) is the ones containing hydrogen ion enough to form siloxane bonds upon polymerization of the silanol groups of alkali silicate as a silicic acid, e.g., hydrochloric acid, sulfuric acid, etc., including their metal salts. Also, the metal powder pigment used includes pure silver, copper, tin, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—90561

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 C 1/62  
B 22 F 1/02

識別記号

庁内整理番号  
6613—4 J  
6735—4 K

⑬ 公開 昭和55年(1980) 7 月 9 日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 11 頁)

⑭ 安定な金属粉末顔料組成物の製造法

⑯ 特 願 昭53—162204  
⑰ 出 願 昭53(1978)12月29日  
⑱ 発 明 者 阿部信義  
浦和市鹿手袋797—23  
⑲ 発 明 者 金丸希吉  
浦和市内谷7—6—3  
⑳ 発 明 者 横山稔

東京都板橋区舟渡3丁目1番6号  
㉑ 出 願 人 東邦顔料工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目36番5号  
㉒ 出 願 人 日本化学工業株式会社  
東京都江東区亀戸9丁目15番1号  
㉓ 代 理 人 弁理士 豊田善雄

明 細 書

1. 発明の名称

安定な金属粉末顔料組成物の製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 金属粉末顔料の水性スラリーにおいて、珪酸アルカリ水溶液と、これと反応してシリカゾルの生成能のある無機化合物との反応によりシリカゾル、又はシリカゾルおよび微細な金属珪酸塩粒子を生成させて、金属粉末顔料の粒子表面に沈積処理することを特徴とする安定な金属粉末顔料組成物の製造法。
- (2) 無機化合物が鉱酸である特許請求の範囲第1項記載の安定な金属粉末顔料組成物の製造法。
- (3) 無機化合物が鉱酸の金属塩であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の安定な金属粉末顔料組成物の製造法。
- (4) 無機化合物が鉱酸のアンモニウム塩であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の安定な金属粉末顔料組成物の製造法。

- (5) シリカゾル、又はシリカゾルおよび微細な金属珪酸塩粒子は、常圧において、温度60℃以上、pH 8～11の範囲で生成させることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項、第3項又は第4項記載の安定な金属粉末顔料組成物の製造法。

- (6) 金属粉末顔料は純銀、錫、亜鉛、銅、銅-亜鉛合金又はその他の合金粉末から選ばれた顔料であることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項又は第5項記載の安定な金属粉末顔料組成物の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐薬品性、耐候性、耐蝕性、耐熱性、貯蔵安定性等の優れた品質特性を有する安定な金属粉末顔料組成物の製造法に関するものである。

一般的に金属粉末顔料は、独特な金属色を有する鱗片状の顔料であり、主に装飾をかねた塗装あるいは防蝕用に用いられる。例えば、プラスチック成型品の着色材を始め印刷インキ、絵具、化粧品、模紙壁紙類、扇子団扇類、玩具絵画、漆器等、

多岐に渡り使用されている。しかしながら残念なことにこの自然界において金属表面は種類にもよるが、一般に長時間その特異的な金属色を保つことは不可能で酸化・硫化等の化学作用を受けるなどして短時間でその特異性は消滅してしまう。すなわちそれが一般的に活性な金属の粉末状態では比表面積が大きくなるため不安定であり、更に物理的、化学的影響を非常に受けやすく変退色現象が起こり、さらにはそれ自体多くの腐食性溶液に侵され溶解してしまう。したがって金属粉末顔料の使用用途及びその量はおのずから限定されている。しかし、その持つそれぞれの独特の金属色は他のどの化合物でも代替できない特異なものであり、人々に独特の優雅な製品を提供する故にその使用範囲は限定されることは残念なことである。例えば、プラスチックの着色材に使用する場合に少なくとも150℃、20～30分以上の耐熱性が要求され又、塗料にしても乾燥時間の短縮と塗膜強度の改善、新しい合成樹脂ビニルの出現などによって、より高温焼付の方向へと進み時に

は200℃以上の耐熱性が要求される。従つて、工業的に有利で安価な優れた諸耐性をもつ金属粉末顔料を製造することが望まれてきたが、これまで幾つかの方法は知られている。

例えば、(1)硼酸、硼砂を用いて加熱処理するものあるいはその有機質の被覆による改良法(特許第482178号、特許第496788号及び特許第570291号)、(2)ベリリウムおよびクロムを含む金属の透明酸化膜で被覆する方法(特許第509549号)、(3)クロメート処理による方法(特許第509812号および特許第924417号)などがあるが、これらは、耐熱性、耐蝕性あるいは耐薬品性の改良は充分でない。

他の方法として、珪酸アルカリ水溶液を用いた改良法が幾つか知られている。例えば、金属粉末の研摩の際に珪酸塩水溶液を添加し、次いでホウ酸および脂肪アルコールを添加する方法がある。(特公昭47-40696号)。この方法、顔料の研摩作業の過程で極めて濃厚な珪酸アルカリを添加し、次いでゲル化させる方法であつてシリカゲル

は不均質かつ粗大であり、かつ未反応珪酸アルカリも考えられ被覆しても剝離はまぬがれずまた被覆力は殆んど期待できない。

次に、クロメート処理と珪酸被覆とを同時に行うことを目的とした方法(特公昭49-8019号)水溶性珪酸塩水溶液に酸性アルミニウム塩水溶液を反応させ又はその逆の添加により反応させて珪酸沈澱物を生成後、200℃以上で加熱処理する方法(特公昭51-46775号)がある。これらの方法はいずれも生成する珪酸の金属粉末に対する被覆力は弱い。従つて、クロメート処理や加熱処理の操作を併用して耐性を補つていると考えられる。即ち、かかる方法の珪酸は粒径の大きいかつ不均質または多孔性になりやすい沈澱状のシリカゲルであつて顔料粒子に沈積することが困難であつて、連続的な珪酸被膜は形成されず、むしろ顔料粒子とは遊離した状態になり易い。従つて、従来の知られた各種の方法によつてはいずれも諸耐性は充分改良されたとは云えず、不満足のものであつた。

本発明者らは、叙上の如き困難な問題に鑑み、特に、珪酸ソーダ水溶液を用いた珪酸による被覆について鋭意研究の結果ある種の無機化合物とにより微細なシリカ粒子を生成させて、金属粉末に被覆させることに成功し、この被膜自体で、従来の金属顔料の特性を一変させる程の著しい耐性付与が得られることを知見して本発明を完成した。すなわち本発明の要旨とするところは、金属粉末顔料の水性スラリーにおいて、珪酸アルカリ水溶液とこれと反応してシリカゾルの生成能のある無機化合物との反応によりシリカゾル又はシリカゾルと微細な金属珪酸塩粒子を徐々に生成させて、金属粉末顔料の粒子表面に沈積処理することを特徴とする安定な金属粉末顔料の製造法にかかるものである。

本発明において、金属粉末顔料としては、例えば銅、錫、亜鉛、銅、銅-亜鉛の合金が代表的に適用できるが、その他の金属又は合金であつても適用されることができ。

まず金属顔料の水性スラリーは、次の如くして

調製する。スラリーは、顔料粒子の性質上アルカリ性で分散させることが望ましく、また一般にその製法上の理由から表面は種々の油性皮膜で被覆されているから、湿潤性のあるアルカリ剤例えばエタノールアミン類が特に好適である。又、他のアルカリ剤、例えば、苛性アルカリ、珪酸アルカリ、炭酸アルカリ、リン酸アルカリ等を使用した場合には水相溶性有機溶媒、界面活性剤等と併用することもできる。これらは、顔料粒子をできるだけ均一に分散させて水性スラリーを調製すれば限定的なものではない。また、この際二次的に凝集している各粒子を効果的に再分散させるため機械的シエアーや超音波等を用いて、金属顔料粉末を強制的な物理的手段で可能な限り一次粒子近く分散させることが、次の沈積処理に先立つて好ましい。

かくの如くアルカリ剤で水中に分散させた顔料粒子のスラリーは少なくとも60℃以上好ましくは85～95℃の温度で加熱して攪拌が続けられる。もつともこの加熱は次のシリカゾルの生成反

7

水処理の方から自ずと限定され多くの場合 $\text{SiO}_2$ として1～10重量%が適当である。

他方、本発明における水溶性無機化合物とは、前記珪酸アルカリ水溶液と反応して該溶液より微細なシリカゾル粒子を生成させる機能をもつ無機化合物である。即ち、上記シリカゾル粒子を生成させるために珪酸アルカリを珪酸とし、そのシラノール基を更に重合してシロキサン結合を形成させるに充分な活性水素イオンを含む無機化合物である。従つて酸性の無機化合物(例えば、共立出版株式会社発行「化学大辞典」第3巻第525頁に定義される鉱酸等)のみならず塩基性の無機化合物であつても水溶性で上記機能をもつものであれば、いずれも適用することができる。かかる代表的な無機化合物を以下に例示するが、これは決して限定されたものでないことは上記のことから理解できることである。

例えば、塩酸、硫酸、硝酸、塩素酸、臭化水素、臭素酸、ヨウ素酸、アミド硫酸、オルトホウ酸、オルトリン酸、ピロリン酸、ホスフィン酸、ホス

特開昭55-90561 (3)

応において必要なのであつて、スラリー調製の際には必ずしも必要としない。その時のスラリーpHは7以上11以下とし、好ましくはpHを8～11として調製する。またスラリー濃度は薄くなると排水処理や装置の規模に問題を生じ、一方濃く成りすぎると不均一なシリカの沈積処理や母液の塩類濃度が高く成るなどしてやはり問題を起すので、現実的な濃度を設定すればよいが、多くの場合50～300 g/lの範囲で充分であり、好ましくは150 g/l以下の範囲が良い。かくの如き状態で保持されたスラリーに予め調製されたシリカゾル又はシリカゾルを生成させる成分を添加するとによりスラリー中に微細なシリカゾルを存在させて顔料粒子表面に均一に沈積処理する。

即ち、使用する珪酸アルカリ水溶液としては特に限定されることはなく、モル比 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  (MはNa又はK)が2～4の範囲が一般的で適当であり、多くの場合はアルカリ含有量の少ないモル比3.2～3.4のものが好適である。また濃度は薄い程ゾル生成のために好ましいが作業能率および排

8

ホン酸、次リン酸、アミドリン酸、亜セレン酸、セレン酸、亜テルル酸、オルドテルル酸、炭酸、過塩素酸、メタ過ヨウ素酸、ペルオクソーリン酸、ペルオクソニリン酸、過ホウ酸等の鉱酸が上げられる。またそれら鉱酸の金属塩として塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化アンチモン、塩化コバルト、塩化錫、塩化セリウム、塩化鉄、塩化チタン、塩化銅、塩化ニッケル、塩化マンガン、塩化リチウム、塩素酸亜鉛、塩素酸リチウム、臭化亜鉛、臭化アルミニウム、臭化鉄、臭化銅、臭化ニッケル、ヨウ化亜鉛、ヨウ化鉄、ヨウ化ニッケル、ヨウ化リチウム、ヨウ素酸水素カリウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウム、硝酸亜鉛、硝酸アルミニウム、硝酸ジルコニウム、硝酸セリウム、硝酸鉄、硝酸銅、硝酸ニッケル、硝酸リチウム、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム、硫酸ジルコニウム、硫酸マグネシウム、硫酸水素カリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸鉄、硫酸銅、硫酸ニッケル、硫酸ナトリウムアルミニウム、二硫酸カリウム、二

10

硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素マグネシウムカリウム、リン酸ホウ素、ピロリン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸二水素ナトリウム、過塩素酸鉄、過塩素酸ニッケル、ペルオキシ二硫酸バリウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、等やアンモニウム塩として塩化アンモニウム、塩素酸アンモニウム、臭素酸アンモニウム、ヨウ素酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、硝酸ヒドロキシアニモニウム、亜硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、硫酸アンモニウムアルミニウム、硫酸亜鉛アンモニウム、亜硫酸アンモニウム、ブミド硫酸アンモニウム、チオ硫酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、ホスホン酸水素アンモニウム、セレン酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウム、過硫酸アンモニウム、過ホウ酸アンモニウムなどがあげられ、それらは1種又は2種以上で使用することができる。かかる薬剤も多くの場合珪酸アルカ

11

2~4時間で充分である。

もつとも、シリカが所望の耐性をあたえるのに金属粉末顔料組成物の全重量当り3重量%以下の様に少くとも良い場合には、添加する珪酸アルカリ水溶液や無機化合物が少量と成るので、その添加による反応時間は2~4時間にとらわれることなく2時間以内でも充分で何等その効果を損うことはない。

かくして、金属粉末顔料の水性スラリーにおいて、該顔料粒子自体何らの影響を受けることなく多量のシリカゾル粒子が生成する。すなわち、常圧において、さわめて前記の如き制御された条件で反応させることによつて達せられるのであるがこのシリカゾル粒子はシラノール基の多い非常に活性なものであり、かつ粒子は200nm以下で多くの場合100nm以下の極めて微細な粒子で沈殿現象は起らず、殆んど反応前と後との外観は変わらない程である。このように微細かつ活性であるため次の母液分離処理と相俟つて遊離して存在することなく、顔料粒子表面に実質的に連続した状態

13

特開昭55-90561(4)

リ水溶液と同様10重量%以下の薄いものが多いが、その種類又は添加の態様によつては珪酸アルカリ水溶液ほどには限定されない。

前記のように、調製されたスラリーにおいて、シリカゾルを生成させるには反応の当初から反応終了まで常に前記したような当初のpHおよび温度条件が一定の範囲に制御されることが不可欠である。即ち、スラリー中にシリカゾルを存在させる方法として予め調製したシリカゾルをスラリー中に添加することも可能であるが、多くの場合、珪酸アルカリ水溶液と前記の如き無機化合物の水溶液をpH11以下のアルカリ側、好ましくは8~11で6.0で以上の条件が保持されるよう制御された状態で反応させることが好ましい。

かかる方法としては、特に両溶液を同時に時間をかけて添加することにより行われるが、他の方法が得られればこれに限定するものではない。シリカゾルの生成に際してはできるだけ前記の条件で穏やかに反応させることが望ましく、それでも所要時間は6時間以内で充分であり、多くの場合

12

で被覆する性能がある。

本発明者らの数多くの実験によれば、前記以外の反応条件では、一般に珪酸アルカリの分解に伴うシロキサン結合が急速に進行し多孔質のシリカゲルが生成し易く顔料粒子に対して不均質な皮膜を形成すると同時に顔料粒子に沈積することなしに高分子量の不活性なシリカゲルとして単独に遊離して存在する様に成るので充分注意すべきである。

尤も、前記無機化合物のうち、ある種のものは、珪酸アルカリ水溶液を分解させるに際し、シリカゾルの生成と相俟つて不溶性金属珪酸塩を生成する場合がある。例えば、アルミニウム、ゾルコニウムなどの塩類がそうであるが、本発明に係る方法では、シリカゾルと同様、活性でかつ微細な粒子であるため、実質的に何ら差支なく、顔料粒子に沈積して被覆する効果が期待できるものである。

このような沈積により、被覆される量は、顔料の種類や使用目的あるいは反応条件等によつて一

14

様でないが、組成物全量当り  $\text{SiO}_2$  としては少なくとも1重量%存在しており多くの場合2.5重量%までで充分である。特に好ましい範囲としては3~15重量%である。1重量%以下の場合には、シリカの金属粉末顔料に対する被覆範囲が充分でないため、耐性向上の効果があまり期待できず、一方2.5重量%以上の場合は顔料濃度をいたずらに低下させ、その結果顔料の着色力や光沢を減少させるなどしていずれも適当でない。

かくしてシリカゾルを生成かつ沈積させた後は、要すれば、暫時前記条件で保持させ、次いでスラリーを中和して母液を分離することにより金属粉末顔料の粒子表面に実質的に沈積される。

なお、必要によつては、更に、この沈積操作後、母液を分離するか又はせずして、次いで活性なアルミニウム含水酸化物等の微細な金属含水酸化物による被覆処理することも可能である。

次いで、常法により沈積処理された顔料を塩類が認められなくなるまで、できるだけ洗浄した後乾燥することによつて、沈積による被覆力は完全

となり、諸耐性の著しく向上された製品として得ることができる。すなわち、本発明に係る製品は顔料粒子表面に被覆された皮膜が予期した以上に極めて強靱であるため、耐熱性、耐候性、耐酸化性、耐薬品性等の諸耐性の改善は絶大である。例えば、未処理物は疎水性で一般に水性媒体に対する分散は、そのままでは事実上不可能に近いが、本発明品は、油性はもちろん水性媒体にも容易に分散し、あるいは飽和硫化水素水に接触させても長期間全く不変であり実質的に侵されることはない。このことは、従来の金属粉末の概念を一変してしまふほどのもので驚くべき改質といふことができる。

また、未処理金属粉末顔料の粒子はその製法上、粒子のへりが鋭角となり、これに光があたり散乱することにより特異的な輝きを起し見る角度によつては色相が異なる。いわゆる方向性があらわれ、その商品価値を減退させるが、本発明品は、粒子のへりが丸みを帯びるためその反射光は柔かさを帯、見る角度による方向性も著しく減少する。

例えば、純金粉を代用する銅と亜鉛の合金である洋金粉は、上記理由や銅と亜鉛の結晶格子のちがいがから特異な輝きを有し純金粉とは異なるが、本発明法により得られる洋金粉は、純金粉同様の柔い輝きを有するものとなる。

更に云えば、本発明品はビヒクルなどに混合してもゲル化することなく、また沈降しにくいなどの利点もあつて貯蔵安定性にすぐれている。なお、本発明品は、親水性であるが、公知の方法で容易に疎水化することもできる。

以下、本発明について実施例で具体的に説明する。

#### 実施例1

平均粒径  $2.0 \mu$  の洋金粉 (Cu:74%, Zn:26%) 100部をノニオンック (Nonionic) OD100 (エミュールソル社製品) 0.7部添加した水700部に分散させ均一になるまで攪拌する。次にこのスラリーにJIS3号珪酸ソーダ水溶液を添加し pH 9.5 ~ 10.2 とする。更にこのスラリーに超音波発振器 (米国ブランソン社製、共振周波数 50KHz、

発振子: テタン酸ジルコン酸鉛) にて超音波を発振させ顔料粒子を出来るだけ均一に、かつ十分に分散させた後、温度を  $90 \sim 95^\circ\text{C}$  に加温保持し、必要に応じて水酸化ナトリウム水溶液を添加することによりスラリーの pH を 9.5 ~ 10.2 に調節する。

次に  $\text{SiO}_2$  として 4.83 重量% の前記の珪酸ソーダ水溶液 103部 (A液) と 2.3 重量% の硫酸水溶液 113部 (B液) とを前記攪拌中の調節したスラリーに A液は 0.57部/分、B液は 0.5部/分の割合で同時に添加する。A液及びB液を添加している間もスラリーは常に pH 9.5 ~ 10.2 に成る様に制御する。

これによつて微細なシリカゾルがスラリー中に生成するところとなり洋金粉顔料粒子表面にシリカゾルが均一に沈積する。次いでスラリーの pH を 7.0 ~ 7.5 に成る様に中和して静置した後、傾斜水洗によりナトリウム塩がなくなるまで洗浄し、更に戸干および乾燥することによつて微細な不定形シリカで被覆された洋金粉組成物約 103部を得る。

## 実施例 2 ~ 18

実施例 1 と同様の処理操作にて第 1 表にかかげる条件で同様に微細な不定形シリカで被覆された洋金粉組成物を得た。

但し、実施例 3, 9, 16 においては非イオン界面活性剤を添加しない。

表 1

実施例	金粉スラリー反応系			B 液		
	pH 調整剤	pH	温度 (°C)	種類	濃度 (重量%)	添加量 (部)
2	JIS3号珪酸ソーダ	9.5~10.2	85~90	塩酸	0.8	362
3	モエノールアミン	9.0~9.5	"	硝酸	1.5	347
4	JIS3号珪酸ソーダ	9.5~10.2	90~95	塩化チタン	2.3	165
5	"	"	"	塩素酸亜鉛水溶液	5.2	262
6	"	"	"	硝酸モリブダム	2.6	335
7	"	"	"	硝酸鉄六水合物	3.4	338
8	"	"	"	硝酸アルミニウム	2.6	177
9	シエノールアミン	9.0~9.5	"	重硫酸水素ナトリウム	2.9	286
10	JIS3号珪酸ソーダ	9.5~10.2	"	リン酸二水素ナトリウム水溶液	3.7	300
11	"	"	"	過塩素酸鉄六水合物	4.8	302
12	"	9.0~9.5	"	過硫酸カリウム	4.4	245
13	"	9.5~10.2	"	臭素酸アンモニウム	3.6	325
14	"	"	"	硝酸アンモニウム	2.6	246
15	"	"	"	アミノ酸アンモニウム	2.9	159
16	トリエタノールアミン	9.0~9.5	85~90	硝酸アンモニウム	2.1	252
17	JIS3号珪酸ソーダ	9.5~10.2	"	ホスホン酸水素アンモニウム	3.3	239
18	"	9.0~9.5	"	過塩素酸アンモニウム	3.5	269

(注) A 液の濃度、添加量及び添加速度は実施例 1 と同様である。

## 実施例 19

平均粒径 2.0  $\mu$  の洋金粉 (Cu:89%, Zn:11%) 100 部を実施例 1 で使用した同じ界面活性剤 0.7 部添加した水 700 部に分散させ均一に成るまで攪拌する。次にこのスラリーに JIS3 号珪酸ソーダ水溶液を添加し pH9.5 ~ 10.2 とする。更にこのスラリーに実施例 1 で用いた超音波発振器で超音波を発振させ顔料粒子を出来るだけ均一かつ十分に分散させた後、温度を 90 ~ 95 °C に加温保持し、必要に応じて水酸化ナトリウム水溶液を添加することによりスラリーの pH を 9.5 ~ 10.2 に調節する。

次に、 $\text{SiO}_2$  として 4.83 重量% の前記珪酸ソーダ水溶液 103 部 (A 液) と 2.7 重量% の硫酸水素ナトリウム水溶液 356 部 (B 液) とを前記攪拌中の調節したスラリーに A 液は 0.57 部/分、B 液は 1.7 部/分の割合で同時に添加する。A 液及び B 液を添加している間もスラリーは常に pH9.5 ~ 10.2 に成る様に制御する。

これによつて微細なシリカゾルがスラリー中に

生成するところとなり洋金粉顔料粒子表面にシリカゾルが均一に沈積する。また更にこのスラリー中に 10 重量% の硫酸アルミニウム水溶液 10 部を 20 分間で添加し、15 分間攪拌した後、スラリーの pH を 7.0 ~ 7.5 に成る様に中和して静置した後、傾斜水洗によりナトリウム塩がなくなるまで洗浄し、更に戸過および乾燥することにより微細な不定形シリカ並びにアルミニウムで被覆された洋金粉組成物約 103.3 部を得る。

## 実施例 20 ~ 23

実施例 1 と同様の処理操作にて実施例 20 では平均粒径 2.5  $\mu$  の純銀粉を用い、実施例 21 では平均粒径 3.5  $\mu$  の亜鉛粉を、実施例 22 では平均粒径 3.5  $\mu$  の銅粉を、実施例 23 では平均粒径 2.5  $\mu$  の錫金を用い第 2 表にかかげる条件で同様に微細な不定形シリカで被覆されたそれぞれの金属粉末顔料組成物を得た。

— 第2表 —

使用金属 粉末材料	金粉スラリー反応系				B液		
	pH調整剤	pH	温度 (℃)	種類	濃度 (重量%) (部)	添加量 (部)	添加速度 (部/分)
銅粉	JIS3号珪酸ソーダ	9.0~9.5	85~90	珪化亜鉄	3.8	145	0.7
亜鉛粉	"	8.0~9.5	"	オルトリン酸	3.5	226	1.1
鉛粉	"	9.0~9.5	"	珪化亜鉄	2.4	338	1.5
錫粉	"	"	"	珪化アンモニウム	3.1	139	0.7

(注) A液の濃度、添加量及び添加速度は実施例1と同様である。

## 実施例 2.4

平均粒径  $3.5 \mu$  の洋金粉 (Cu:74%, Zn:26%) 100部を実施例1と同じ界面活性剤0.7部添加した水70.0部に分散させ、均一になるまで攪拌する。次にこのスラリーにJIS3号珪酸ソーダ水溶液を添加してpH9.5~10.2とする。更に、このスラリーに攪拌を続けながら実施例1で用いた超音波発振器で超音波を発振させ顔料粒子を出来るだけ均一にかつ充分に分散しながら温度を85~90℃に加熱保持し、必要に応じて水酸化ナトリウムの水溶液を添加することによりスラリーのpHを9.5~10.2に調節する。

次に  $\text{SiO}_2$  として4.83重量%の前記珪酸ソーダ水溶液10.3部 (A液) と1.2重量%のオルトホウ酸水溶液4.17部 (B液) とを前記攪拌及び超音波発振中の調節したスラリーにA液は0.57部/分、B液は2.0部/分の割合で同時に添加する。A液およびB液を添加している間もスラリーは常にpH9.5~10.2になる様に制御する。超音波は反応終了まで発振を続ける。その後の操作は実施

例1と全く同様にしてシリカの被覆された洋金粉組成物約10.3部を得る。

## 実施例 2.5 ~ 2.6

実施例2.4と同様の処理操作にて第3表にかかげる条件で同様に微細な不定形シリカで被覆された洋金粉組成物を得た。

— 第3表 —

実施例	金粉スラリー反応系				B液		
	pH調整剤	pH	温度 (℃)	種類	濃度 (重量%) (部)	添加量 (部)	添加速度 (部/分)
25	JIS3号珪酸ソーダ	9.5~10.2	85~90	過硫酸ナトリウム	4.3	221	1.1
26	"	"	"	ヨウ化リチウム	4.5	238	1.1

(注) A液の濃度、添加量及び添加速度は実施例と同様である。



## 実施例 27

平均粒径  $1.8 \mu$  の洋金粉 (Cu: 89%, Zn: 11%) 100部を実施例1と同じ界面活性剤 0.7部添加した水 700部に分散させ均一になるまで攪拌する。次に、このスラリーに JIS 3号珪酸ソーダ水溶液を添加し pH 9.5 ~ 10.2 とする。更に攪拌により顔料粒子を出来るだけ均一にかつ十分に分散させた後、温度を  $90 \sim 95^\circ\text{C}$  に加温保持し、必要に応じて水酸化ナトリウム水溶液を添加することによりスラリー pH を 9.5 ~ 10.2 に調節する。

次に  $\text{SiO}_2$  として 4.83 重量% の前記の珪酸ソーダ水溶液 103部 (A液) と 2.1 重量% の炭酸水素ナトリウム水溶液 319部 (B液) とを前記攪拌中の調節したスラリーに A液は 0.57部/分、B液は 1.5部/分の割合で同時に添加する。その後の操作は実施例1と全く同様にシリカの被覆された洋金粉組成物約 103部を得た。

## 実施例 28

平均粒径  $1.8 \mu$  の洋金粉 (Cu: 74%, Zn: 26%) 100部を実施例1と同じ界面活性剤 0.7部添加

27

部および 3.8 重量% の硝酸亜鉛水溶液 95部を混合した水溶液を 0.9部/分の割合で A液と同時に添加する以外は実施例28と全く同様の処理操作にて微細な不定形シリカで被覆された洋金粉組成物約 103部を得た。

## 実施例 30

平均粒径  $3.5 \mu$  の洋金粉 (Cu: 89%, Zn: 11%) 100部を実施例1と同じ界面活性剤 0.7部添加した水 700部に分散させ均一になるまで攪拌する。次いで JIS 3号珪酸ソーダ水溶液を添加して pH 9.5 ~ 10.2 にする。更にこのスラリーに実施例1で用いた超音波発振器で超音波を発振して顔料粒子を出来るだけ均一に、かつ十分に分散させた後、温度を  $90 \sim 95^\circ\text{C}$  に加温保持し必要に応じて水酸化ナトリウム水溶液を添加することによりスラリーの pH を 9.5 ~ 10.2 に調節する。

次いで各スラリーについて  $\text{SiO}_2$  として 4.83 重量% の前記珪酸ソーダ水溶液 (A液) と 2.3 重量% の硫酸水溶液 (B液) とを第4表に示す所定量同時に所定の添加速度で添加した。添加終了後ま

29

した水 700部に分散させ均一になるまで攪拌する。次にこのスラリーに JIS 3号珪酸ソーダ水溶液を添加して pH 9.5 ~ 10.2 とする。更に、このスラリーに実施例1で用いた超音波発振器で超音波を発振させ顔料粒子を出来るだけ均一にかつ十分に分散させた後、温度を  $90 \sim 95^\circ\text{C}$  に加温保持し、必要に応じて水酸化ナトリウム水溶液を添加することによりスラリーの pH を 9.5 ~ 10.2 に調節する。次に  $\text{SiO}_2$  として 4.83 重量% の前記の珪酸ソーダ水溶液 103部 (A液) と 1.2 重量% のオルトホウ酸水溶液 167部及び 3.5 重量% のオルトリン酸水溶液 134部を混合した水溶液 (B液) とを前記攪拌中の調節したスラリーに A液は 0.57部/分、B液は 1.4部/分の割合で同時に添加する。A液および B液を添加している間もスラリーは常に pH 9.5 ~ 10.2 に成る様に制御する。その後の操作は実施例1と全く同様に操作してシリカの被覆された洋金粉組成物約 103部を得た。

## 実施例 29

B液について 3.8 重量% の塩化亜鉛水溶液 103

28

では温度および pH は上記に保持される。以下同様の処理操作にてそれぞれ微細な不定形シリカの存在量の異つたシリカ被覆された洋金粉組成物を得た。その結果を第4表に示す。

— 第4表 —

実験 No.	A液		B液		$\text{SiO}_2$ (重量%)
	添加量 (部)	添加速度 (部/分)	添加量 (部)	添加速度 (部/分)	
1	31.5	0.2	34.3	0.2	1.5
2	178.0	1.0	195.0	0.9	8.0
3	366.5	2.0	402.0	1.9	15.0
4	652.2	3.6	716.0	3.4	24.0

## 比較例 1

平均粒径  $2.5 \mu$  の洋金粉 (Cu: 89%, Zn: 11%) 又は Cu: 74%, Zn: 26%) 30部を浴温  $50^\circ\text{C}$  を保持した水 30部クロム酸カリウム 5部ノイゲン P (第一工業製薬株式会社製品) 1部の処理浴中に混合分散し、しかる後メタ珪酸ナトリウム 2部を水 30部に溶解したものを加えて混合分散した。更に硝酸カルシウム、1部を水 20部に溶解した

30

ものを該処理浴中に加えて珪酸を沈殿させた。約1時間放置した後脱水し、アセトン10部を加え、約90℃で乾燥して洋金粉組成物を得る。

#### 比較例2

平均粒径25μの洋金粉(Cu:8.9%, Zn:1.1%又はCu:7.4%, Zn:2.6%)10部をメタ珪酸ナトリウム10%溶液10部に混合拡散し、この際ノイゲンP(第一工業製薬株式会社製品)0.5部を添加した。この混合溶液を攪拌しながら硝酸アルミニウム2.0%溶液3部を1秒当り1部の割合で添加し、硝酸アルミニウム溶液の添加が終了した後、90℃程度の温水で十分に洗浄し脱水した。次に、鹽素中500℃で5分間熱処理を施して洋金粉組成物を得る。

#### 評価法およびその結果

以上の実施例および比較例から得られた金属粉末顔料組成物および未処理金属粉末顔料について、下記に示す試験法にてそれぞれの耐性能について測定した。

#### 1. 耐酸化性試験

PVC(軟質)	100部
DOP	50 "
ステアリン酸バリウム	0.5 "
ステアリン酸カルシウム	0.5 "

を混合したもの50g取り、試料金属粉末顔料1.5gと混合し熟ロールで160℃、3分間分散練肉しシート化する。これを適当な大きさに切り飽和硫化水素水に室温で1時間浸漬して変色度合を肉眼および色差計を用いて判定する。

##### 1.1 測定結果

- I) 実施例品…いずれも不変で、初めの艶やかな金属色を保っている。
- II) 比較例品…いずれも浸されて著しく黒変した。
- III) 未処理品…いずれも完全に浸されて著しく白色あるいは黒変した。なお、ビニールシートの試験片作成中に熱や発生する塩素ガス等で変色してしまう。

#### (B) 耐酸性試験

(1)(I)の試験で用いるシート化した試験片を1:5の酢酸水溶液に室温で3時間浸漬し変色度合を肉眼並びに色差計を用いて判定する。

(2) 試料金属粉末顔料10部と雲母100部とを良く分散させた中に尿素樹脂と硬化剤(2%塩化アンモニウム水溶液)との混合したものを添加し充分混合分散させる。それを110~120℃、4時間乾燥し変色の度合を肉眼判定する。

##### 1.1 測定結果

- I) 実施例品…いずれも変化が認められなかった。
- II) 比較例品…いずれも著しい変化が認められた。
- III) 未処理品…いずれも著しい変化が認められた。

#### (B) 耐熱性試験

(1) 中低圧法ポリエチレン粉末100部、試料金属粉末顔料1部との混合物を200~240℃までのそれぞれの温度で、5分間滞留して射出成型し

て段階的にパネルを作製する。

(2) ポリプロピレン粉末100部、試料金属粉末顔料0.5部との混合物を200℃で20秒間滞留したものと、250℃で3分間滞留したものとそれぞれ射出成型してパネルを作製する。

(3) オイル・ブリー・アルキッド・レジン80部に試料金属粉末顔料20部とビーズ200部を混合し、ペイントシーカーで30分間分散させる。これを通過することによりビーズを除き、アプリケーションにより所定の鋼板に塗引して30分間放置後、270℃、280℃、290℃のそれぞれの温度で10分間塗板を焼き付け変色度を測定する。

(4) 試料金属粉末顔料そのものを240℃・30分、240℃・1時間および250℃・1時間の条件で焼き付け変色度を測定する。

##### 1.1 測定結果

- I) 実施例品…4つの試験共にいずれも殆んど変化が認められず金属色の艶やかさを保っている。
- II) 比較例品…(1)、(2)、(3)の試験では明度の低

手続補正書

昭和54年2月22日

特許庁長官 服谷 善二 殿

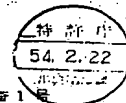
- Ⅲ) 未処理品…(1), (2), (3)の試験では明度の低下が著しくまた、(4)については黒変してしまつた。
- 完全な白色又は黒変してしまつた。

出願人 東邦顔料工業株式会社  
 “ 日本化学工業株式会社  
 代理人 豊田 善雄

1. 事件の表示  
 昭和58年特願才162204号
2. 発明の名称  
 安定な金属粉末顔料組成物の製造法
3. 補正をする者

事件との関係・特許出願人  
 東京都板橋区坂下8丁目8番5号  
 東邦顔料工業株式会社  
 代表者 棚橋 幹一  
 東京都江東区亀戸9丁目15番1号  
 日本化学工業株式会社  
 代表者 棚橋 幹一

4. 代理人  
 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号  
 三信ビル 204号室 電話501-2188  
 豊田内外特許事務所  
 (5941) 弁護士 豊田 善雄



35

## 5 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 6 補正の内容

- (1) 明細書才2頁才20行の「玩具絵画」を「玩具、絵画」に訂正する。
- (2) “ 才3頁才15行の「使用範囲は」を「使用範囲が」に訂正する。
- (3) “ 才4頁才18行の「この方法、」を「この方法は」に訂正する。
- (4) “ 才5頁才14行の「または」を「で」に訂正する。
- (5) “ “ 才15行の「あつて」を削除する。
- (6) “ “ 才16行の「被膜」を「皮膜」に訂正する。
- (7) “ 才6頁才5行の「被膜」を「皮膜」に訂正する。
- (8) “ “ 才19行の「されることが」を削除する。
- (9) “ 才7頁才18行の「金属顔料粉末」を

「金属粉末顔料」に訂正する。

- (10) “ 才12頁才2行の「か」を「が」に訂正する。
- (11) “ 才15頁才11行の「条件で」を「条件を」に訂正する。
- (12) “ 才16頁才15行の「鋭角となり」を「鋭角となるため」に訂正する。
- (13) “ “ 才16行の「起こし見る」を「起こし、見る」に訂正する。
- (14) “ 才17頁才8行の「異なる」の次に「輝きを有する」を挿入する。
- (15) “ 才20頁才15行の実施例10における化合物の種類「リン酸二水素ナトリウム水和物」を「リン酸二水素ナトリウム水和物」に訂正する。
- (16) “ 才22頁才15行の「錫金」を「錫粉」に訂正する。
- (17) “ 才26頁下から才1行の「実施例」の次に「24」を挿入する。
- (18) “ 才30頁才4行の添加速度(部/分)

2

8

の数値を下記の通り訂正する。

特開昭55-90561(11)

実験 No	A 液		B 液		SiO <sub>2</sub> (重量%)
	添加量 (部)	添加速度 (部/分)	添加量 (部)	添加速度 (部/分)	
1	31.5	0.8	34.3	0.7	1.5
2	178.0	1.9	195.0	1.7	8.0
3	366.5	2.4	402.0	2.2	15.0
4	652.2	3.6	716.0	3.4	24.0

(19) “ ” 下からオ 5 行の「水 30 部、  
クロム酸カリウム 5 部、ノイゲン P」を「水 80  
部、クロム酸カリウム 5 部、ノイゲン P」に  
訂正する。